

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ФАЗ В СЕЧЕНИИ ДИОПСИД – КАЛЬЦИЕВАЯ МОЛЕКУЛА ЭСКОЛА В ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ 1 КГС/СМ² – 20 КВАР

MELTING FEATURES OF PHASES IN THE DIOPSIDE – CALCIUM MOLECULE OF ESCOLA SECTION IN THE PRESSURE RANGE 1 KGS/SM² – 20 KVAR



С. В. Банушкина,
Институт геологии и минералогии
им. В. С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск
banushkinasv@igm.nsc.ru

S. Banushkina,
Institute of Geology and Mineralogy named
after V.S. Sobolev, SB RAS, Novosibirsk



Н. В. Сурков,
Институт геологии и минералогии
им. В. С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск
diagrams@igm.nsc.ru

N. Surkov,
Institute of Geology and Mineralogy named
after V. S. Sobolev, SB RAS, Novosibirsk



З. Ф. Голицына,
Институт геологии и минералогии
им. В. С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск
zoe.zhurko@gmail.com

Z. Golitsyna,
Institute of Geology and Mineralogy named
after V.S. Sobolev, SB RAS, Novosibirsk

Стехиометричные миналы – основные компоненты природных клинопироксенов. Предполагалось, что обнаруженный в результатах ряда исследований избыточный кремнезём в клинопироксене растворяется в виде минала «кальциевой молекулы Эскола» $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (CaEs). В связи с предположением о возможности использования CaEs в качестве индикатора давления, предпринимались попытки определить зависимость состава нестехиометричных клинопироксенов от (p, t°)-параметров.

Однако в последующих экспериментальных работах при давлениях 20...30 кбар показано отсутствие нестехиометричности клинопироксенов и усложнённое строение фазовой диаграммы сечения диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) – кальциевая молекула Эскола $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (CaEs). В исследованиях при атмосферном давлении также признано ошибочным существование жадеитоподобного минала CaEs. Установлено, что в исследуемом сечении при данных условиях существует фаза α-диопсид (αDi), близкая по составу к диопсиду, однако лишённая глинозёма, и которая не относится к твёрдым растворам клинопироксенов диопсидового ряда. Благодаря наличию αDi в сечении наблюдается появление дополнительной эвтектики.

В связи с этим проведено экспериментальное исследование фазовых взаимоотношений в сечении диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) – кальциевая молекула Эскола $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (CaEs) при 10...15 кбар, и построена фазовая диаграмма в интервале давлений 1 кгс/см² – 20 кбар. Фаза α-диопсид обнаружена. В солидусе сосуществуют фазы An, Qtz, Crx, αDi. В диопсидовой части сечения при 10 кбар наблюдается поле твёрдых растворов клинопироксена, которое сменяется фазовым объёмом Crx+αDi. Плавление происходит по эвтектической реакции $\text{An} + \text{Crx} + \alpha\text{Di} + \text{Qtz} = \text{L}$ при температурах 1200...1210 °С. Полученный эвтектический тренд хорошо согласуется с ранее известными данными. Составы сосуществующих фаз соответствуют стехиометрии

Ключевые слова: фазовая диаграмма; минал; нестехиометричные клинопироксены; кальциевая молекула Эскола; α-диопсид; анализ фазовых взаимоотношений; фазовый объём; плавление; эвтектическая реакция; высокие давления; геотермобарометрия

Stoichiometric minerals are the main components of natural clinopyroxenes. It was assumed that the excess silica found in the results of some studies in clinopyroxene dissolves as the mineral "calcium molecule of Escola" $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (CaEs). It was suggested to use the mineral CaEs as a pressure indicator. So, attempts have been made to determine the dependence of non-stoichiometric clinopyroxenes compositions on (p, T)-parameters.

Nevertheless, the absence of clinopyroxene non-stoichiometry and complicated structure of phase diagram for the section diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) – Calcium Molecule of Escola $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (CaEs) has been shown in the subsequent experimental works at 20–30 kbar. In studies at 1 kgs/cm² the existence of jadeite-similar mineral CaEs as incorrect has been also recognized. It has been determined that there is the phase α -diopside (α Di) in the investigated section. It is close in composition to diopside, does not contain alumina, and does not belong to clinopyroxene solid solution of diopside series. Besides, due to the presence of α Di in this section the additional eutectic is observed.

In this regard, a study was made of phase relations in the section of diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Di) – Calcium Molecule of Escola $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (CaEs) at pressures 10...15 kbar, and the phase diagram for 1 kgs/cm² – 20 kbar has been constructed. The phase α -diopside has been found. The phases An, Qtz, Cpx, α Di coexist in a solidus. In the diopside part of section at 10 kbar the clinopyroxene solid solutions field is observed. It is replaced by the phase volume Cpx+ α Di. The melting happens at the eutectic reaction $\text{An} + \text{Cpx} + \alpha\text{Di} + \text{Qtz} = \text{L}$ at temperatures 1200...1210 °C. This eutectic trend well coincides with data previously known. The compositions of coexisting phases correspond to stoichiometry

Key words: phase diagram; mineral; non-stoichiometric clinopyroxenes; Calcium Molecule of Escola; α -diopside; analysis of phase relationships; phase volume; melting; eutectic reaction; high pressures; geothermobarometry

Введение. Составы твёрдых растворов клинопироксенов обычно описывают стехиометричными миналами. Отклонения от стехиометрии было принято объяснять микровключениями посторонних минералов или же ошибками анализа.

Идея существования жадеитоподобного минала $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ была высказана Эсколом [17]. Ранние экспериментальные работы по изучению твёрдых растворов клинопироксенов основывались на допущении устойчивости нестехиометричных миналов [18; 19; 21]. В частности, при изучении пород щёлочноземельной серии для области кварцнормативных составов не был обнаружен свободный кварц SiO_2 [3; 5]. Возможность растворения избыточного кремнезёма в клинопироксене в виде минала «кальциевой молекулы Эскола» $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ изучали при высоких давлениях в системах $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - SiO_2 и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - SiO_2 [4; 6; 8; 13–15].

В последующих экспериментальных работах [9–11; 24] при давлениях 20...30 кбар показано, что глинозёмистые клинопироксены соответствуют стехиометрии, а в ассоциации появляется дополнительная фаза (α -диопсид), состав которой близок к диопсиду, но с нулевым содержанием Al_2O_3 . Существование α -диопсида усложняет строение фазовой диаграммы исследуемого сечения появлением новой эвтектической реакции, характеризующейся более низкими (на 200 °C)

температурами плавления, чем все остальные составы в системе CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 . Также отмечено появление невариантного равновесия (α Di, Cpx, An, Qtz, L, Grt) при давлении 26 кбар.

Следует обратить внимание, что неустойчивость нестехиометричных клинопироксенов при высоких давлениях логично объясняется их кристаллохимическими особенностями [1]. Компонент «кальциевая молекула Эскола» представляет собой минерал, аналогичный жадеиту. Поскольку кальций является двухвалентным катионом, то в связи с необходимостью электронейтральности структуры минерала, половина структурных позиций M1 должна быть свободна. Трудно полагать, что фаза с вакансией в крупной структурной позиции будет устойчивой при высоких давлениях.

Исследования, проведённые при давлении 1 кгс/см², также показали аналогичные результаты [12]: отсутствие нестехиометричности глинозёмистых клинопироксенов и наличие фазы α Di.

В свете сказанного возникла задача исследовать фазовые взаимоотношения в сечении диопсид – Ca-молекула Эскола в интервале давлений 1 кгс/см² – 20 кбар с целью уточнить составы сосуществующих клинопироксенов, проверить устойчивость фазы α -диопсид и проследить направление эвтектических реакций.

В статье использованы следующие обозначения: Di – диопсид, CaEs – кальций-

эсколаитовый компонент ($\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$), αDi – α -диопсид, Срх – глинозёмистые клинопироксены диопсидового ряда, Qtz – кварц, An – анортит, L – расплав.

Методика экспериментальных исследований. Исходные вещества приготовлены из прокалённых в платиновых тиглях окислов весовым методом с использованием реактивов марки Ос. Ч. Навеску брали сразу после остывания тигля до комнатной температуры. Затем смесь окислов растирали в твёрдосплавной ступке до размеров зёрен 5...10 мк и вновь прокаливали в платиновом тигле в интервале температур 1100...1550 °С,

на 20...30 °С ниже температуры плавления смеси. Каждые 10...12 ч прокаливание чередовали с растиранием вещества в твёрдосплавной ступке и продолжали до полного исчезновения исходных окислов. Компоненты, соответствующие стехиометрии $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диоспид) и $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (кальций-молекула Эскола), смешивали в соответствующих пропорциях и подвергали плавлению при температурах 1500...1620 °С. Образец закаливали опусканием платинового тигля в дистиллированную воду. В конечном итоге, получены прозрачные стекла (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Условия приготовления исходных веществ / Preparation conditions of the starting materials

| Номер состава / Composition number | Состав, мол. % / Composition, mol. % | Время, ч / Time, hours | Температура, °С / Temperature, °C | Результат / Result |
|---------------------------------------|---|---------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| S-123 | Di | 3 | 1606±10 | стекло/glass |
| S-151 | $\text{Di}_{95}\text{CaEs}_5$ | 3 | 1507±10 | стекло/glass |
| S-152 | $\text{Di}_{90}\text{CaEs}_{10}$ | 3 | 1514±10 | стекло/glass |
| S-153 | $\text{Di}_{85}\text{CaEs}_{15}$ | 4 | 1526±10 | стекло/glass |
| S-138 | $\text{Di}_{80}\text{CaEs}_{20}$ | 3,4 | 1550±10 | стекло/glass |
| S-115 | $\text{Di}_{70}\text{CaEs}_{30}$ | 3,4 | 1529±10 | стекло/glass |
| S-114 | $\text{Di}_{50}\text{CaEs}_{50}$ | 3 | 1514±10 | стекло/glass |
| S-203 | $\text{Di}_{40}\text{CaEs}_{60}$ | 4,6 | 1483±10 | стекло/glass |
| S-120 | $\text{Di}_{30}\text{CaEs}_{70}$ | 3,5 | 1546±10 | стекло/glass |
| S-30 | CaEs | 3,5 | 1610±10 | стекло/glass |
| S-118 | $\text{Di}_{90}\text{CaEs}_{10}$ | 3 | 1520±10 | стекло/glass |
| S-71 | $\text{Di}_{80}\text{CaEs}_{20}$ | 3,5 | 1550±10 | стекло/glass |
| S-114-1 | $\text{Di}_{50}\text{CaEs}_{50}$ | 3 | 1535±10 | стекло/glass |
| S-115-1 | $\text{Di}_{70}\text{CaEs}_{30}$ | 3,5 | 1540±10 | стекло/glass |
| S-120-1 | $\text{Di}_{30}\text{CaEs}_{70}$ | 3,5 | 1540±10 | стекло/glass |

Эксперименты проводили на аппарате высокого давления типа «поршень-цилиндр» методом закалки [2; 16; 24]. В рабочий объём помещали нагревательное устройство, в качестве среды, передающей давление, использовали спрессованный и прокалённый NaCl. В середину трубчатого графитового нагревателя помещали платиновую ампулу с образцом [22]. Температуру контролировали с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3, который имеет устройство компенсации комнатной

температуры. Для измерения температуры использовали платина-платинордиевую термопару (Pt-PtRh10). Холодные концы термопары выводили на медные контакты. Температуру холодных концов измеряли ртутным термометром ТА-4 ГОСТ 216-73 с точностью до 0,1 °С. Измерение ЭДС термопары проводили с помощью цифрового вольтметра постоянного тока Ф-283. Интервал колебания температуры от заданного значения с учётом колебания комнатной температуры не превышал ±1 °С.

Следует отметить, что поскольку имеет место значительное термическое расширение нагревательного устройства, при выводе опыта в режим создавали давление на 5...6 кбар ниже заданного. После чего поднимали температуру до нужной и проводили корректировку давления [2].

Закалку делали путём выключения напряжения на нагревателе. При этом, температура падала за 1 с до 400...500 °С, а затем – до комнатной за 5...7 с [2].

Из полученных образцов изготавливали двустороннеполированный шлиф с ориентировкой преимущественно вдоль вертикальной оси образца. Анализ фазовых взаимоотношений проводили путем изучения шлифа на поляризационном петрографическом микроскопе ПОЛАМ Л-211 и Olympus BX51 с фотоприставкой. Анализ состава фаз проводили на электронном микроанализаторе "Camebax-Micro" и на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU с помощью спектрометра с энергетической дисперсией (система микроанализа Inca Energy 450 XMax

80 (Oxford Instruments) [7]. Дополнительно диагностику фаз производили по КР-спектрам, полученным с помощью КР-спектрометра фирмы JobinYVON. Эталоны спектров фаз из базы данных Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals (<http://www.ruff.info>).

Результаты исследования. Наиболее информативным для определения состава фаз оказалось исследование на сканирующем электронном микроскопе типа MIRA 3 LMU в связи с высокой локальностью анализа [12].

В продиагностированных образцах обнаружены клинопироксен, анортит, кварц, α -диопсид, стекло (расплав).

Эксперименты проведены в интервале температур 1200...1363 °С. Условия проведения и результаты экспериментов приведены в табл. 2 и на рис. 1. Данные по 20 кбар частично взяты из статьи «Устойчивость и фазовые взаимоотношения нестехиометричных клинопироксенов в сечении диопсид – «Са-молекула Эскола» при высоких давлениях» [11].

Таблица 2 / Table 2

Условия и результаты экспериментов в сечении Di-CaEs при 10...20 кбар /
Conditions and results of experiments in the section Di-CaEs at 10...20 kbar

| Номер опыта / Experiment number | Номер состава / Composition number | Исходный состав / Initial composition | Р, кбар / Pressure, kbar | Т, °С / Temperature, °С | t, ч / Time, hours | Фазы / Phases |
|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------|----------------------|
| P-509 | S-152 | Di ₉₀ CaEs ₁₀ | 10 | 1208 | 17,5 | Срх, α -Di, L |
| P-510 | S-138 | Di ₈₀ CaEs ₂₀ | 10 | 1208 | 17,5 | Срх, α -Di, L |
| P-511 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 10 | 1208 | 17,5 | Срх, α -Di, L |
| P-478 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 10 | 1227 | 25 | Срх, α -Di, L |
| P-554 | S-115-1 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 10 | 1261 | 7,5 | Срх, α -Di, L |
| P-558 | S-115-1 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 10 | 1275 | 12 | Срх, α -Di, L |
| P-567 | S-114-1 | Di ₅₀ CaEs ₅₀ | 10 | 1281 | 7 | An, α -Di, L |
| P-568 | S-203 | Di ₄₀ CaEs ₆₀ | 10 | 1281 | 7 | An, α -Di, L |
| P-569 | S-120-1 | Di ₃₀ CaEs ₇₀ | 10 | 1281 | 7 | An, α -Di, L |
| P-562 | S-115-1 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 10 | 1293 | 7,5 | Срх, α -Di, L |
| P-561 | S-114-1 | Di ₅₀ CaEs ₅₀ | 10 | 1293 | 7,5 | An, α -Di, L |
| P-555 | S-115-1 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 10 | 1301 | 8,5 | Срх, α -Di, L |
| P-565 | S-115-1 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 10 | 1335 | 7 | Срх, α -Di, L |
| P-564 | S-114-1 | Di ₅₀ CaEs ₅₀ | 10 | 1335 | 7 | α -Di, L |
| P-487 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 10 | 1363 | 4 | α -Di, L |
| P-489 | S-114 | Di ₅₀ CaEs ₅₀ | 10 | 1363 | 4 | α -Di, L |
| P-488 | S-120 | Di ₃₀ CaEs ₇₀ | 10 | 1363 | 4 | An, α -Di, L |

Окончание табл. 2

| Номер опыта / Experiment number | Номер состава / Composition number | Исходный состав / Initial composition | P, кбар / Pressure, kbar | T, °C / Temperature, °C | t, ч / Time, hours | Фазы / Phases |
|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------|------------------------|
| P-523 | S-152 | Di ₉₀ CaEs ₁₀ | 12 | 1208 | 19 | Срх, An |
| P-522 | S-138 | Di ₈₀ CaEs ₂₀ | 12 | 1208 | 19 | Срх, An |
| P-521 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 12 | 1208 | 19 | Qtz, An, Срх, α-Di |
| P-526 | S-152 | Di ₉₀ CaEs ₁₀ | 13 | 1208 | 16 | Срх, An |
| P-525 | S-138 | Di ₈₀ CaEs ₂₀ | 13 | 1208 | 16 | Срх, An |
| P-524 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 13 | 1208 | 16 | Qtz, An, Срх, α-Di |
| P-536 | S-152 | Di ₉₀ CaEs ₁₀ | 14 | 1208 | 12 | Срх, An |
| P-535 | S-138 | Di ₈₀ CaEs ₂₀ | 14 | 1208 | 12 | An, Срх |
| P-534 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 14 | 1208 | 12 | Qtz, An, Срх, α-Di |
| P-505 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 15 | 1171 | 20 | Qtz, An, Срх, α-Di |
| P-504 | S-138 | Di ₈₀ CaEs ₂₀ | 15 | 1171 | 20 | Qtz, An, Срх |
| P-503 | S-152 | Di ₉₀ CaEs ₁₀ | 15 | 1171 | 20 | Qtz, An, Срх |
| P-499 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 15 | 1222 | 12 | An, Срх |
| P-498 | S-138 | Di ₈₀ CaEs ₂₀ | 15 | 1222 | 12 | Срх, An |
| P-497 | S-152 | Di ₉₀ CaEs ₁₀ | 15 | 1222 | 12 | Срх |
| P-468 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 20 | 1218 | 38 | An, Qtz, Срх |
| P-469 | S-71 | Di ₈₀ CaEs ₂₀ | 20 | 1218 | 38 | α-Di, An |
| P-470 | S-114 | Di ₅₀ CaEs ₅₀ | 20 | 1218 | 38 | Срх, An, Qtz, α-Di |
| P-465 | S-71 | Di ₈₀ CaEs ₂₀ | 20 | 1300 | 16,5 | Срх, α-Di, An, L |
| P-466 | S-114 | Di ₅₀ CaEs ₅₀ | 20 | 1300 | 16,5 | Срх, α-Di, L |
| P-467 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 20 | 1300 | 16,5 | Срх, α-Di, An, L |
| P-471 | S-71 | Di ₈₀ CaEs ₂₀ | 20 | 1367 | 9,5 | Срх, α-Di, An, L |
| P-472 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 20 | 1367 | 9,5 | Срх, α-Di, An, L |
| P-473 | S-114 | Di ₅₀ CaEs ₅₀ | 20 | 1367 | 9,5 | Срх, α-Di, (An+Qtz), L |
| P-462 | S-71 | Di ₈₀ CaEs ₂₀ | 20 | 1417 | 6,5 | Срх, α-Di, (An+Qtz), L |
| P-463 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 20 | 1417 | 6,5 | Срх, α-Di, An, L |
| P-464 | S-114 | Di ₅₀ CaEs ₅₀ | 20 | 1417 | 6,5 | Срх, α-Di, An, L |
| P-474 | S-71 | Di ₈₀ CaEs ₂₀ | 20 | 1470 | 5,5 | α-Di, (An+Qtz), L |
| P-475 | S-114 | Di ₅₀ CaEs ₅₀ | 20 | 1470 | 5,5 | Срх, L |
| P-476 | S-115 | Di ₇₀ CaEs ₃₀ | 20 | 1470 | 5,5 | Срх, L |

Плавление при 10 кбар происходит в экспериментах со смесями с содержанием CaEs более 5 мол. % при температурах выше 1200 °C. С увеличением давления повышается и температура эвтектики составов. В солидусе обнаружены Срх, An, αDi, Qtz. Кварц представлен как крупными одиночными кри-

сталлами, так и тесными срастаниями с анортитом и клинопироксеном. Фаза α-диопсид также образует тесные срастания с другими фазами.

Избранные анализы состава фаз, полученные на сканирующем электронном микроскопе, приведены в табл. 3.

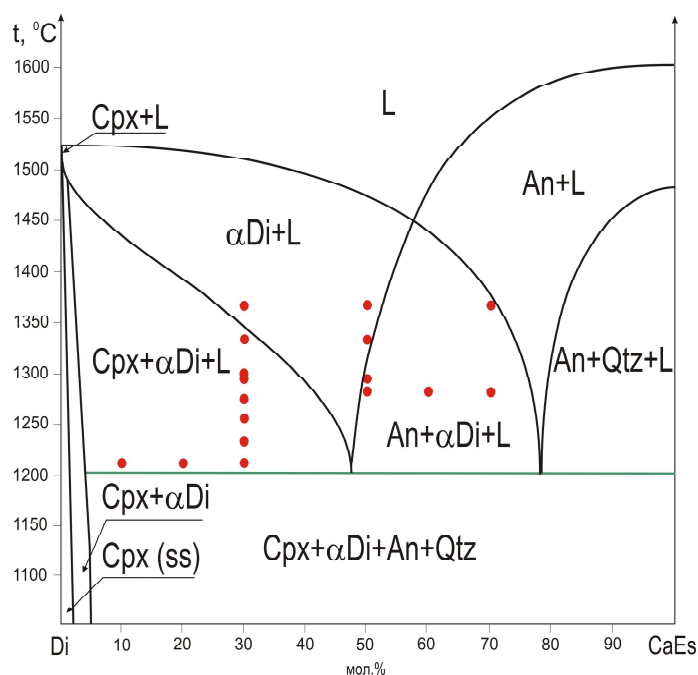


Рис. 1. Фазовая диаграмма сечения Di-CaEs при 10 кбар/
Fig. 1. Phase diagram of the section Di-CaEs at 10 kbar

Таблица 3 / Table 3

Избранные составы фаз из экспериментов / Selected phase compositions from the experiments

| Номер опыта / Experiment number | Фаза / Phase | Анализ фазы, масс. % / Phase analyses, mass. % | | | | | Пересчёт, мол. % / Recalculation, mol. % | | | |
|---------------------------------------|-----------------|---|-------|--------------------------------|------------------|------------------|---|-------|--------------------------------|------------------|
| | | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Сумма / Total | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
| P-488 | α -Di | 25,42 | 19,02 | — | 56,16 | 100,6 | 24,37 | 25,37 | 0 | 50,25 |
| P-488 | L | 20,09 | 3,32 | 16,97 | 59,41 | 99,79 | 22,45 | 5,162 | 10,43 | 61,96 |
| P-509 | Cpx | 22,64 | 17,3 | 7,33 | 51,94 | 99,21 | 22,82 | 24,26 | 4,063 | 48,86 |
| P-558 | L | 18,34 | 3,02 | 17,19 | 60,63 | 99,18 | 20,7 | 4,743 | 10,67 | 63,88 |
| P-558 | Cpx | 24,91 | 16,4 | 6,05 | 52,95 | 100,3 | 24,79 | 22,71 | 3,312 | 49,19 |
| P-558 | α -Di | 25,51 | 18,87 | 0 | 56,16 | 100,5 | 24,49 | 25,2 | 0 | 50,31 |
| P-569 | α -Di | 25,17 | 18,61 | — | 55,54 | 99,32 | 24,46 | 25,16 | 0 | 50,38 |
| P-569 | Cpx | 23,72 | 17,26 | 2,08 | 57,04 | 100,1 | 23,23 | 23,52 | 1,12 | 52,13 |
| P-562 | L | 18,16 | 4,53 | 16,72 | 60,48 | 99,89 | 20,15 | 6,995 | 10,21 | 62,65 |
| P-562 | Cpx | 24,15 | 17,69 | 3,61 | 54,66 | 100,1 | 23,73 | 24,19 | 1,951 | 50,13 |
| P-562 | α -Di | 25,49 | 18,81 | — | 56,09 | 100,4 | 24,51 | 25,16 | 0 | 50,33 |
| P-521 | Cpx | 24,89 | 17,4 | 2,53 | 56,8 | 101,6 | 24,05 | 23,39 | 1,344 | 51,22 |
| P-521 | An | 19,2 | — | 38,81 | 43,02 | 101 | 23,79 | 0 | 26,45 | 49,76 |
| P-521 | α -Di | 25,8 | 18,79 | 0 | 57,04 | 101,6 | 24,53 | 24,86 | 0 | 50,61 |
| P-499 | Cpx | 22,77 | 19,77 | 2,57 | 54,9 | 100 | 22,12 | 26,72 | 1,373 | 49,78 |
| P-468 | α -Di | 25,03 | 18,9 | 0 | 55 | 98,93 | 24,38 | 25,62 | 0 | 50 |

Окончание табл. 3

| Номер опыта / Experiment number | Фаза / Phase | Анализ фазы, масс. % / Phase analyses, mass. % | | | | | Пересчёт, мол. % / Recalculation, mol. % | | | |
|---------------------------------------|-----------------|---|-------|--------------------------------|------------------|------------------|---|-------|--------------------------------|------------------|
| | | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Сумма / Total | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
| P-468 | Срх | 25,79 | 16,88 | 6,93 | 51,72 | 101,3 | 25,44 | 23,17 | 3,76 | 47,62 |
| P-467 | Срх | 24,54 | 17,37 | 5,91 | 52,16 | 99,98 | 24,38 | 24,01 | 3,23 | 48,37 |
| P-467 | α -Di | 26,08 | 18,55 | 0,018 | 55,36 | 100 | 25,18 | 24,92 | 0,01 | 49,89 |
| P-466 | α -Di | 24,98 | 19,44 | 0 | 55,64 | 100,06 | 24,03 | 26,02 | 0 | 49,95 |
| P-466 | Срх | 21,07 | 21,06 | 4,92 | 53,1 | 100,2 | 20,53 | 28,55 | 2,636 | 48,29 |
| P-466 | L | 18,99 | 6,88 | 15,12 | 58,15 | 99,14 | 20,83 | 10,5 | 9,123 | 59,54 |
| P-471 | α -Di | 24,92 | 19,42 | 0 | 55,02 | 99,36 | 24,13 | 26,16 | 0 | 49,71 |
| P-471 | Срх | 25,05 | 16,33 | 5,96 | 52,67 | 100 | 25 | 22,67 | 3,271 | 49,06 |
| P-462 | α -Di | 24,36 | 19,97 | 0 | 55,84 | 100,17 | 23,36 | 26,65 | 0 | 49,99 |
| P-462 | Срх | 25,09 | 16,22 | 5,85 | 52,98 | 100,1 | 25,01 | 22,5 | 3,207 | 49,29 |
| P-462 | L | 21,09 | 3,66 | 14,93 | 59,52 | 99,2 | 23,45 | 5,662 | 9,129 | 61,76 |
| P-474 | α -Di | 24,67 | 18,97 | 0 | 55,09 | 98,73 | 24,07 | 25,76 | 0 | 50,17 |

Состав глинозёмистого клинопироксена соответствует стехиометрическим соотношениям. В составе фазы α Di отмечено до 5 мол. % энстатитового компонента.

На основании полученных результатов построена фазовая диаграмма сечения Di – CaEs при 10 кбар (рис. 1). В солидусе сосуществуют фазы An, Срх, α Di, Qtz. Плавление происходит по эвтектической реакции $An+Срх+\alpha Di+Qtz=L$ при температурах выше 1200 °С в объёме составов четырёхкомпонентной системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. В диопсидовой части сечения выявлено поле твёрдых растворов глинозёмистых клинопироксенов, которое с увеличением CaEs-компонента сменяется фазовым объёмом Срх+ α Di.

Обсуждение результатов. Полученные в нашей работе результаты по исследованию фазовых взаимоотношений диопсид – Ca-молекула Эскола согласуются с данными предыдущих исследований при 20...30 кбар [11], а также при 1 кгс/см² [12]. Подтверждена устойчивость фазы α -диопсид.

По данным КР-спектрометра структура α -диопсида предположительно отвечает структуре чистого диопсида [23] (рис. 2). Однако наблюдается небольшое отклонение по составу α -диопсида от твёрдых растворов клинопироксенов диопсидового ряда, что свидетельствует о разрыве смесимости. На рис. 3 качественно показана точка

α -диопсида, лежащая непосредственно на линии En-Woll, с содержанием энстатитового компонента до 5 мол. %. Твёрдые растворы клинопироксенов характеризуются недостатком SiO₂ и смещением по составу в сторону форстеритового компонента. Таким образом, полученные данные совпадают с результатами И. Куширо [21].

Присутствие α -диопсида позволяет объяснить аномально низкие температуры плавления составов в данной области сечения и появление дополнительной эвтектики. Эвтектический тренд $An+Срх+\alpha Di+Qtz=L$ совпадает с полученным трендом при 20 кбар [11] (рис. 4).

При повышении давления наблюдается смена ассоциации глинозёмистых клинопироксенов с анортитом на ассоциации с гранатом, что хорошо согласуется с известными ранее данными [8; 20]. Устойчивость α -диопсида позволяет продолжить серию эвтектик до атмосферного давления. Установленный тренд эвтектических реакций с участием α -диопсида представляет собой один из возможных путей эволюции кварц-нормативных составов из глубин мантии к поверхности. Понижение температур плавления (почти на 200 °С) даёт химический механизм накопления больших объёмов алюмосиликатных расплавов, необходимый для формирования крупных интрузивов.

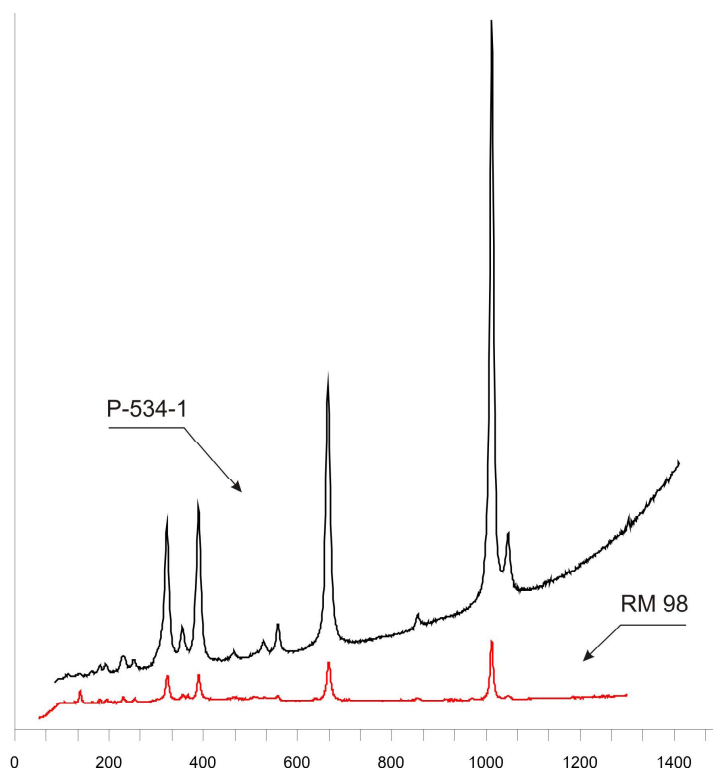


Рис. 2. КР-спектры фаз α -Di (опыт P-534) и Di (эталон, данные из [24]) /
 Fig. 2. KR-spectra of phases α -Di (experiment P-534) and Di (standard from [24])

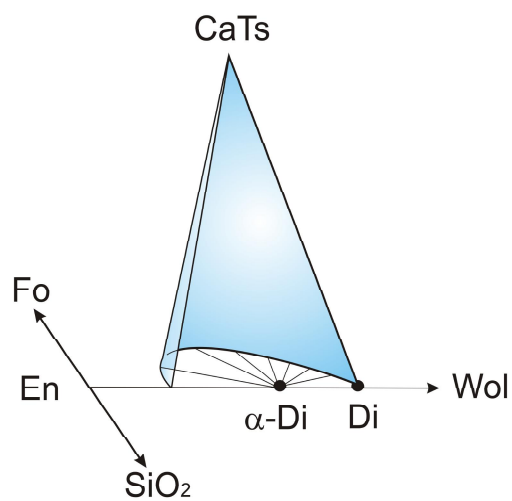


Рис. 3. Схема соотношения твёрдых растворов глинозёмистых клинопироксенов и α -диопсида в плоскости составов энстатит-волластонит-SiO₂ / Fig. 3. Correlation scheme of aluminous clinopyroxene solid solutions and α -diopside at the plane of enstatite-wollastonite-silica compositions

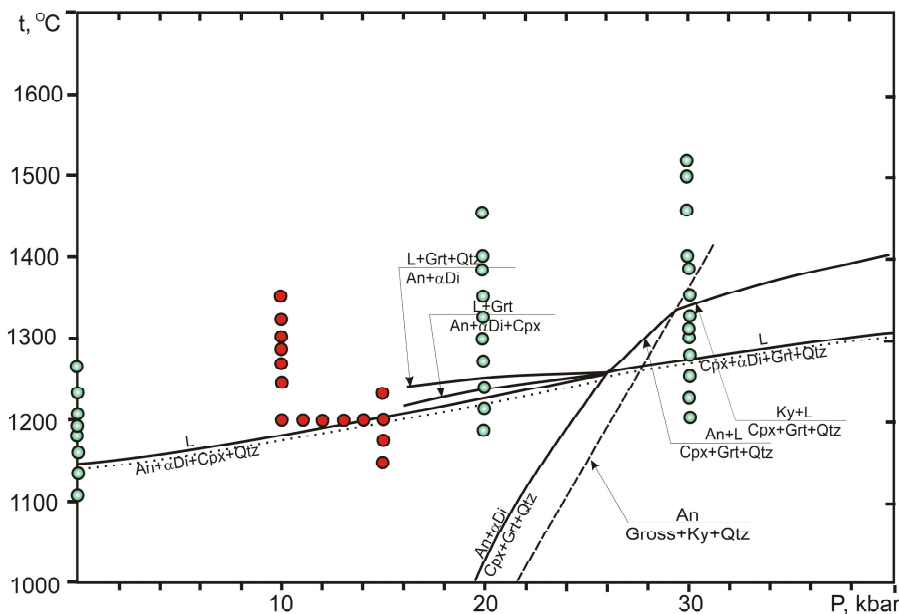


Рис. 4. Эвтектические реакции с участием α -диопсида / Fig. 4. Eutectic reactions involving α -diopside

Выводы. На основании полученных в нашей работе данных и результатов предыдущих экспериментальных исследований построена схема фазовой диаграммы сечения диопсид – Са-молекула Эскола в интервале давлений 1 кгс/см² – 20 кбар. В солидусе сосуществуют α -диопсид, анортит, кварц и глинозёмистый клинопироксен. Составы фаз соответствуют стехиометрии.

В сечении плавление происходит по эвтектической реакции $An + Cpx + \alpha Di + Qtz = L$, что коррелируется с результатами исследований

при 20 кбар и атмосферном давлении. В интервале давлений 10...20 кбар температура эвтектики возрастает от 1200 до 1250 °С.

Таким образом, проведённые исследования в сочетании с ранее полученными данными при давлениях 20...30 кбар и 1 кгс/см², позволяют сделать однозначный вывод об отсутствии твёрдых растворов клинопироксенов, содержащих избыточный кремнезём, а также свидетельствуют об устойчивости фазы α -диопсид.

Список литературы

1. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. Т. 1. 389 с.
2. Годовиков А. А., Смирнов С. А., Малиновский И. Ю., Ран Э. Н., Паньков М. С., Росинский Г. А., Токмин Б. П. Аппарат для создания давления до 40 кбар при температурах до 1700 °С // Приборы и техника эксперимента. 1971. № 6. С. 159–160.
3. Жариков В. А., Иванов И. П., Литвин Ю. А., Ишбулатов Р. А. Экспериментальные исследования плавления изверженных пород щёлочноземельной серии при давлении 35 кбар // Доклады Академии наук СССР. 1974. Т. 219, № 2. С. 443–446.
4. Жариков В. А., Ишбулатов Р. А., Чудиновских Л. Т., Литвин Ю. А. Растворимость минала $Ca_{0.5}AlSi_2O_6$ в клинопироксенах и проблема эклогитового барьера: тезисы докладов Всесоюзного симпозиума Мантийные ксенолиты и проблема ультраосновных магм. Новосибирск, 1980. С. 88.
5. Ишбулатов Р. А. Экспериментальные исследования плавления пород щёлочноземельной серии при давлениях 25–45 кбар // Очерки по физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. 6. С. 97–167.
6. Ишбулатов Р. А., Чудиновских Л. Т., Малиновская Е. К. Экспериментальные исследования растворимости минала $Ca_{0.5}AlSi_2O_6$ в клинопироксенах при давлениях от 14 до 70 кбар // XIII Конгресс Международной минералогической ассоциации ММА (IMA). Варна, 1986. С. 351–357.

7. Лаврентьев Ю. Г., Карманов Н. С., Усова Л. В. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? // Геология и геофизика. 2015. Т. 56, № 8. С. 1473–1482.
8. Малиновская Е. К., Дорошев А. М., Булатов В. К., Брайт Г. Клинопироксены серии $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ в ассоциации с анортитом, кварцем, коэситом и гранатом // Геохимия. 1991. № 2. С. 216–226.
9. Сурков Н. В., Дорошев А. М. Фазовая диаграмма системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при давлениях до 40 кбар // Геология и геофизика. 1998. Т. 39, № 9. С. 1254–1268.
10. Сурков Н. В., Гартвич Ю. Г., Бабич Ю. В. Экспериментальное исследование фазовой диаграммы сечения $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$ при давлении 3,0 ГПа // Доклады академии наук. 2004. Т. 398, № 4. С. 533–537.
11. Сурков Н. В., Гартвич Ю. Г., Изох О. П. Устойчивость и фазовые взаимоотношения нестехиометрических клинопироксенов в сечении диопсид – «Са-молекула Эскола» при высоких давлениях // Геохимия. 2007. № 6. С. 632–642.
12. Сурков Н. В., Банушкина С. В., Гартвич Ю. Г. Особенности плавления ассоциаций с α -диопсидом в сечении $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ при атмосферном давлении // Вестник Забайкальского государственного университета. 2018. Т. 24, № 7. С. 51–59.
13. Ханухова Л. Т., Жариков В. А., Ишбулатов Р. А., Литвин Ю. А. Избыточный кремнезём в твёрдых растворах клинопироксенов высокого давления по данным экспериментального изучения системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - SiO_2 при 35 кбар и 1200 °С // Доклады академии наук СССР. 1976. Т. 229, № 1. С. 182–184.
14. Ханухова Л. Т., Жариков В. А., Ишбулатов Р. А., Литвин Ю. А. Поверхность насыщения клинопироксенов кремнезёмом в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - SiO_2 при 35 кбар и 1200 °С // Доклады академии наук СССР. 1977. № 234. С. 168–171.
15. Ханухова Л. Т. Экспериментальное исследование системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - SiO_2 при 35 кбар и 1200 °С // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. С. 155–178.
16. Boyd F. R., England J. L. Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750 °С // Journal of Geophysical Research. 1960. Vol. 65. No. 2. P. 741–748.
17. Eskola P. On the eclogites of Norway // Skrifter utgit av Videnskapsselskapet i Kristiania. I, Matematisk-naturvidenskabelig klasse. 1921. No. 8. P. 163–170.
18. Gasparik T. Experimental study of subsolidus phase relations and mixing properties of clinopyroxene in the silica-saturated system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // American Mineralogist. 1986. Vol. 71. No. 5-6. P. 686–693.
19. Gasparik T. Transformation of enstatite – diopside – jadeite pyroxenes to garnet // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1989. Vol. 102. No. 4. P. 389–405.
20. Knapp N., Woodland A.B., Klimm K. Experimental constraints in the CMAS system on the Ca-Eskola content of eclogitic clinopyroxene // European Journal of Minerals. 2013. No. 25. P. 579–596.
21. Kushiro I. Clinopyroxene solid solutions formed by reactions between diopside and plagioclase at high pressures // Mineralogy Society of America. Special. 1969. No. 2. P. 179–191.
22. Mirvald P. W., Gettingl. C., Kennedy G. C. Low-friction cell for piston-cylinder high-pressure apparatus // Journal of Geophysical Research. 1975. Vol. 86. No. 11. P. 1519–1525.
23. Richet P., Mysen B., Ingrin J. High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy of diopside and pseudowollastonite // Physics and Chemistry of Minerals. 1998. No. 25. P. 401–414.
24. Surkov N. V., Darmenko O. L. Experimental investigation of clinopyroxene stability in the section Di-CaTs-CaEs at pressure 30 kbar // Experiment in Geoscience. 2001. Vol. 10. No. 1. P. 33–34.

References

1. Bragg W., Claringbull G. *Kristallicheskaya struktura mineralov* (The crystal structure of minerals). Moscow: Mir, 1967. Vol. 1. 390 p.
2. Godovikov A. A., Smirnov S. A., Malinovsky I. Yu., Ran E. N., Rosinsky G. A., Tokmin B. P. *Pribory i tekhnika experimenta* (Instruments and experimental techniques), 1971, no. 6, pp. 159–160.
3. Zharikov V. A., Ivanov I. P., Litvin Yu. A., Ishbulatov R. A. *Doklady AN SSSR* (Reports of the Academy of Sciences), 1974, vol. 219, no. 2, pp. 443–446.
4. Zharikov V. A., Ishbulatov R. A., Chudinovskikh L. T., Litvin Yu. A. *Mantiynye ksenolity i problema ult. magm: Tez. dokl.* (Mantle Xenoliths and the Ult. Magm" thesis of the reports of the All-Union Symposium), Novosibirsk. 1980, p. 88.
5. Ishbulatov R. A. *Ocherki po fiziko-himicheskoy petrologii* (Esseys on physics-chemical petrology). Moscow: Nauka, 1977, vol. 6, pp. 97–167.

6. Ishbulatov R. A., Chudinovskikh L. T., Malinovskaya E. K. *XIII Kongress Mezhdunarodnoy Mineralogicheskoy Assotsiatsii MMA (IMA) (XIII Cong. Int. Min. Ass. MMA (IMA))*. Varna, 1986, pp. 351–357.
7. Lavrentiev Ju. G., Karmanov N. S., Usova L. V. *Geologiya i geofizika (Geology and geophysics)*, 2015, vol. 56, no. 8, pp. 1473–1482.
8. Malinovskaya E. K., Doroshev A. M., Bulativ V. K., Bray G. *Geohimiya (Geology and geophysics)*, 1991, no. 2, pp. 210–226.
9. Surkov N.V., Doroshev A.M. *Geologiya i geofizika (Geology and Geophysics)*, 1998, vol. 39, no. 9, pp. 1254–1268.
10. Surkov N. V., Gartvich Yu. G., Babich Yu. V. *Doklady akademii nauk (Reports of the Academy of Sciences)*, 2004, vol. 398, no. 4, pp. 533–537.
11. Surkov N. V., Gartvich Yu. G., Izokh O. P. *Geohimiya (Geochemistry)*, 2007, no. 6, pp. 632–642.
12. Surkov N. V., Banushkina S. V., Gartvich Yu. G. *Vestnik ZabGU (Transbaikal State University Journal)*, 2018, vol. 24, no. 7, pp. 51–59.
13. Khanuhova L. T., Zharikov V. A., Ishbulatov R. A., Litvin Yu. A. *Doklady akademii nauk SSSR (Reports of the Academy of Sciences)*, 1976, vol. 229, no. 1, pp. 182–184.
14. Khanuhova L. T., Zharikov V. A., Ishbulatov R. A., Litvin Yu. A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Reports of the Academy of Sciences)*, 1977, no. 234, pp. 168–171.
15. Khanuhova L. T. *Ocherki po fiziko-himicheskoy petrologii (Esseys on physics-chemical petrology)*, Moscow: Nauka, 1978, pp. 155–178.
16. Boyd F. R., England J. L. *Journal of Geophysical Research (Journal of Geophysical Research)*, 1960, vol. 65, no. 2, pp. 741–748.
17. Eskola P. *Skrifter utgit av Videnskapsselskapet i Kristiania. I, Matematisk-naturvidenskabelig klasse. (Skrifter utgit av Videnskapsselskapet i Kristiania. I, Matematisk-naturvidenskabelig klasse)*, 1921, vol. 8, pp. 163–170.
18. Gasparik T. *American Mineralogist (American Mineralogist)*, 1986, vol. 71, no. 5–6, pp. 686–693.
19. Gasparik T. *Contributions to Mineralogy and Petrology (Contributions to Mineralogy and Petrology)*, 1989, vol. 102, no. 4, pp. 389–405.
20. Knapp N., Woodland A. B., Klimm K. *European Journal of Minerals (European Journal of Minerals)*, 2013, no. 25, pp. 579–596.
21. Kushiro I. *Mineralogy Society of America. Special (Mineralogy Society of America. Special)*, 1969, no. 2, pp. 179–191.
22. Mirvald P. W., Getting I. C., Kennedy G. C. *Journal of Geophysical Research (Journal of Geophysical Research)*, 1975, vol. 86, no. 11, pp. 1519–1525.
23. Richet P., Mysen B., Ingrin J. *Physics and Chemistry of Minerals (Physics and Chemistry of Minerals)*, 1998, no. 25, pp. 401–414.
24. Surkov N. V., Dарменко O. L. *Experiment in Geoscience (Experiment in Geoscience)*, 2001, vol. 10, no. 1, pp. 33–34.

Коротко об авторах

Банушкина Софья Викторовна, мл. научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия. Область научных интересов: петрология, магматизм, экспериментальные исследования при высоких давлениях, физико-химический анализ
banushkinasv@igm.nsc.ru

Сурков Никита Викторович, канд. геол.-минер. наук, доцент, ст. науч. сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия. Область научных интересов: петрология, магматизм, экспериментальные исследования при высоких давлениях, физико-химический анализ
diagrams@igm.nsc.ru

Голицына Зоя Фридриховна, аспирант, инженер-исследователь, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия. Область научных интересов: петрология, минералогия, кристаллография, экспериментальные исследования при высоких давлениях, физико-химический анализ
zoe.zhurko@gmail.com

Briefly about the authors

Sofya Banushkina, research assistant, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. Sphere of scientific interests: petrology, magmatism, experimental investigations at high pressures, physics-chemical analysis

Nikita Surkov, candidate of geological and mineralogical sciences, associate professor, senior researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. Sphere of scientific interests: petrology, magmatism, experimental investigations at high pressures, physics-chemical analysis

Zoe Golitsyna, postgraduate, research engineer, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. Sphere of scientific interests: petrology, mineralogy, crystallography, experimental investigations at high pressures, physics-chemical analysis

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Образец цитирования

Банушкина С. В., Сурков Н. В., Голицына З. Ф. Особенности плавления фаз в сечении диопсид-кальциевая молекула Эскола в интервале давлений 1 кгс/см² – 20 кбар // Вестник Забайкальского государственного университета. 2019. Т. 25. № 7. С. 6–17. DOI: 10.21209/2227-9245-2019-25-7-6-17.

Banushkina S., Surkov N., Golitsyna Z. Melting features of phases in the diopside-Calcium molecule of Escola section in the pressure range 1 kgs/sm² – 20 kbar // Transbaikal State University Journal, 2019, vol. 25, no.7, pp. 6–17. DOI: 10.21209/2227-9245-2019-25-7-6-17.

Статья поступила в редакцию: 21.01. 2019 г.

Статья принята к публикации: 03.09. 2019 г.